(54) COUPLER COMPOSITION AND (11) 3-76682 (A) (43) 2.4.1991 PLER SHEET

(21) Appl. No. 64-213271 (22) 18.8.1989

(71) BROTHER IND LTD (72) SHUNICHI HIGASHIYAMA

(51) Int. Cl5. B41M5/155

PURPOSE: To reduce cost and to enhance working safety and water resistance by containing metal aromatic carboxylate, a polymer binder and a aldehydes.

CONSTITUTION: At least one component among substituted phenols, diphenols, polymers of phenols and formaldehyde and metal aromatic caboxylate, a polymer binder having a hydroxy group and aldehydes having two or more aldehyde groups in one molecule are contained in a coupler composition. As substituted phenols and diphenols, p-alkylphenols and p-cycloakylphenols are designated. By this method, cost in reduced and working safety and water resistance are enhanced.

(54) COUPLER MEDIUM

(11) 3-76683 (A) (43) 2.4.1991 (19) JF

(21) Appl. No. 64-213281 (22) 18.8.1989

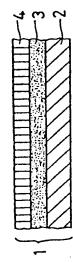
(71) BROTHER IND LTD (72) KEIKO SUZUKI(1)

(51) Int. Cl⁵. B41M5/155,G03F7/004

PURPOSE: To simply, rapidly and certainly form a coupler image on the surface of an image receiving material such as plain paper by successively forming

a thermoplastic resin layer and a coupler layer on a base sheet.

CONSTITUTION: A coupler medium 1 has a base sheet 2, the thermoplastic resin layer provided to at least one surface of the base sheet 2 and the coupler layer 4 provided to the upper surface of said thermoplastic resin layer 3 and reacting with at least a dye precursor to form a color. That is, an image is formed on the coupler medium 1, for example, by imagewise exposing a sheet supporting photo-setting microcapsules including the dye precursor and superposing said sheet on the coupler medium 1 to press the same. Next, when the coupler medium is superposed on an image receiving material to be pressed thereto under heating, the thermoplastic resin layer is melted to bond the coupler layer and the image receiving layer. When the base sheet is released, the coupler layer 4 having the image formed thereto remains on the image receiving material. By this method, the coupler image is formed to plain paper or a plastic film simply, rapidly and certainly by one transfer process.



(54) REWRITING TYPE OPTICAL DATA RECORDING MEDIUM

(11) 3-76684 (A) (43) 2.4.1991 (19) JP

(21) Appl. No. 64-213029 (22) 21.8.1989

(71) HISANKABUTSU GLASS KENKYU KAIHATSU K.K.

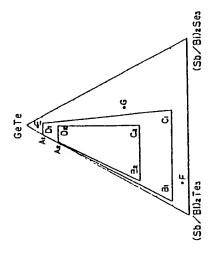
(72) YASUSHI MIYAZONO(4)

(51) Int. Cl5. B41M5/26,G11B7/24

PURPOSE: To enhance recording preserving reliability by raising crystallization temp. by constituting the principal constituent elements of a recording film

of film elements of Ge, Sb, Bi, Te and Se.

CONSTITUTION: A part of the Te-element of a recording film consisting of four elements of Ge, Se, Bi and Te is substituted with an Se-element. When GeTe, (Sb/Bi)₂Te and (Sb/Bi)₂Se₃ are respectively shown by mol.%, the proper component ratio of the recording film is within a range surrounded by an A₁-point (90, 9.5, 0.5), a B₁-point (30, 68, 2), a C₁-point (30, 28, 42) and a D₁-point (90, 4, 6). By this method, crystallization temp, is raised without deteriorating high speed recording and high speed erasing capacity and the thermal stability (environmental temp, reliability) of a recording layer can be enhanced.



⑩ 日本国特許庁(JP)

① 特 許 出 願 公 閉

@ 公 開 特 許 公 報 (A) 平3-76684

⑤Int. Cl. *

歲別記号

庁内整理番号

❸公開 平成3年(1991)4月2日

B 41 M 5/26 G 11 B 7/24

A 8120-5D 6715-2H

715-2H B 41 M 5/26

X

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全7頁)

砂発明の名称 書換え型光情報記録媒体

②特 願 平1-213029

簭

正幸

20出 願 平1(1989)8月21日

個発明者 宮園

神奈川県小田原市曽比3220-1 サンハイツ202号

@発明者 御子柴

俊 明 神奈川県小田原市蓮正寺470-169 西山マンション101号

砲発明者 田尻

親 神奈川県小田原市早川2-4-6 シヤトル401号

個発明者 渡辺 準

神奈川県小田原市早川2-4-6 シヤトル202号

@発明者 山下 俊晴

東京都八王子市元八王子1丁目242-33

勿出 顋 人 非酸化物ガラス研究開

東京都港区新橋5丁目11番3号

発株式会社

砂代 理 人 弁理士 朝倉

明 報 會

1. 発明の名称

奋 换 え 型 光 情 枢 記 録 集 体

2. 特許請求の範囲

- 1. 光照射によって記録膜の非晶質状態と結晶質状態の間の可逆的な相転移を生ぜしめ、もって情報の記録及び消去を可能にする書換え型光情報記録媒体において、記録数の主要構成元素がGe。 S b . B i , T e および S e の 5 元素からなることを特徴とする書換え型光情報記録媒体。
- 2. 記録膜の組成が、(GeTe)_X((Sb/Bi)₂ Te₃)_y((Sb/Bi)₂ Se₂)₂ 化学式で表わしたとき、第1 図における各点の組成比(モル%)をX、Y、Zで表示すると、A、(90、9.5、0.5)、B、(10、87、3)、C、(10、36、54)およびD、(90、4、6)の各点で囲まれる領域にあることを特徴とする請求項1 記載の無鉄え型光情報記録媒体。
- 3. 記録数の組成が、(GeTe) X ((Sb/Bi) z Te;) y ((Sb/Bi) z Se;) Z

- 化学式で表わしたとき第1 圏における各点の組成比(モル%)を X 、 Y 、 Z で 表示すると、 A 2 (80, 19, 1) 、 B 2 (30, 67, 3) 、 C 2 (30、35, 35) そして D 2 (80, 8, 12) の各点で囲まれる領域にあることを特徴とする請求項 1 記載の審換え型光情報記録媒体。
- 4. 曹換え型光情報記録媒体の主要脱構成が越板上に誘電体膜、記録膜、誘電体膜および金属膜を順次務層してなることを特徴とする請求項1,2または3記載の書換え型光情報記録媒体。
- 5. 臨換之型光情報記録媒体の主要膜の誘電体膜に 2 n S、金函膜にAI。 Cu, AuあるいはAu の中から少なくとも1種類の材料を用いたことを 特徴とする請求項4記載の書換之型光情報記録媒
- 6. 金属膜の膜原が15nmから220nm の範囲にあることを特徴とする請求項5配数の偽換え型光情報記録磁体。
- 3. 発明の詳細な説明
- [産衆上の利用分野]

本発明は光学的に簡報の記録、再生及び消去を行なうことのできる、いわゆる書換え可能な光情報記録媒体に関するものであって、高速消去性能を劣化させることなく、記録保存信頼性を高めた記録決とそれにかかわる媒体構成を提供するものである。

[從来技術]

光照射、主にレーザ光の照射によって生じた物質の非晶質状態と結晶質状態の関の可逆的な構造変化(相変化)を積極的に情報の記録に利用した相変化型の機之可能な光情報記録媒体(以下、単に光媒体という)は、情報の高速処理能力に加えて記憶容量が大きく、得来の情報蓄積装置として関待されている。

この光媒体には情報処理の高速化が一段と厳しくなる中で、高速記録した情報をより高速で消去する性能が求められている。光媒体の高速記録及び高速消去性能は記録膜自体の性能のみによって定まるわけではなく、記録膜をとりまく、例えば保護費や光反射膜および基板、等の光媒体の構成

材料の熱的性質に強く影響を受ける。我々は、これまでGe,Sb,BiおよびTeの4元素を主要構成元素とする新規な配録膜材料に注目し、光媒体の媒体構成及びその構成材料を含め記録、間去性能について鋭意検討した結果、高速記録と同時に高速消去性能に優れたものであることを見出し、特許出顧(特願平1-145172)を行なっている。

[発明が解決しようとする課題]

光媒体への記録は通常、あらかじめ結晶で行品できた。 した記録ははした傾はを形成は晶ででは、 の記録には出版の温度が結晶。 の記録には出版し、消滅するでは、 では、この記述には出版が、 の記述には出版が、 の記述には出版が、 の記述には出版が、 の記述には出版が、 の記述には出版が、 の記述には出版が、 の記述にはいる。 の記述には、 のので、 の

本発明は結晶化温度を高くして記録保存信頼性を向上させることのできる書換え型光情報記録媒

体を提供することを目的としている。

[課題を解決するための手段]

本発明は上記問題点を解決するためになされた ものであって、次の手段を構することにより可能 なものとなる。すなわち、Ge.Se,Biぉょ ぴ Te膜の 4 元素からなる 記録膜のTe元素の一 都をSe元素によって関換することによって解決 をはかる。ここで、記録説の適正な成分比は第1 図の三角図に示すように、GeTe.(Sb/B i) 2 Te 3 および (Sb/Bi) 2 Se 3 をそ れぞれモル%で表わしたとき、A:点(90, 9.5, 0.5) , B; 点(30,68, 2) , C; 点(30,28, 42) をしてD:点(90, 4, 6) で囲まれた範囲 にある。この範囲では、記録など消去の高速性能 を有した環境温度信頼性の高い配保膜を用意する ことが可能である。さらに、Az点(80,19.1)、 Bェ点(30、67、 3)、Cェ(30、35、35)そし て D z 点 (80. 8.12) で 囲まれた範囲にあると 環境温度信頼性が高いばかりでなく、記録保存寿 命にも優れた記録説を用意することが可能である。 A:点とB:点の輸上よりもSe元素の含有量が 少ない領域ではSe元素による結晶化温度の改善 効果があまり期待出来ない。GBTeの含有量が B」点とC。点の線上よりも少なくなると結晶化 温度が落しく低下し、実用上好ましくない。 C・ 点とD:点の線上よりも(Sb/Bi)2 Seゥ の過剰な領域では消去速度が遅くなるばかりか、 記録感度も低下するため適当でない。A点、D点 の線上よりもGeTeのの週勤な領域では結晶化 温度の改善効果が少なく、加えて記録感度の低下 や撮返し記録、消去回数の悪化が生じるため適当 でない。なお、記録説のSbとBiの歴換比率を B i / (S b + B i) で表したとき、0 から100 %の間で任意の値に適宜定めることが可能である が、望ましくは関換比率は5%から70%の間に設 定することがよく、5%以下ではSe元素の含有 盤によっては消去時間が長くなり、又70%以上で は記録・消去繰返し回飲が低下するため好ましく ない。本発明の光媒体の主要構成を抵板上に誘電 休農、記録膜、課電体膜そして金鷹膜を順次機器

15 開平3-76684 (3)

した構成とすることにより、高速記録ならびに高速消去性態を高める上で効果的である。誘電体限にフロS。そして金融膜にAI。CU。AUあるいはAgの中から少なくとも1種類の材料を用いることが望ましい。金風膜の膜障は15から220mmの範囲にあることが望ましく、15mm以下あるいは220mm以上では記録感度ならびに消去速度の低下が若しく好ましいものではない。

「作用]

記録機の主要機成元素の1つであるTe元素の一部をSe元素で置換してなる本発明の記録膜は高速記録ならびに高速消去性能を劣化させることなく結晶化温度の向上がはかられ、従って、記録状態の熱的安定性(環境温度信頼性)を高めることが可能となる。

[実施例]

実施例1

本発明の光媒体は第2図に示すように選明経板 1上に誘電体膜2、記録膜3、誘電体膜4そして 金属膜5を順次機器した構成からなる、選明経板

より記録膜にレーザ光を集光、照射することにより調べた。記録、消去特性の測定に先立って、 レーザアニールあるいは真空無処理により記録膜 に初期結晶化を施した。

記録感度は信号コントラストCを

$$C = \frac{I c - I a}{I c} \times 100 (\%)$$

I a: 記録状態の信号強度

1 c:未記録状態の信号強度

と定義し、記録パルス幅を一定として、一定の信号コントラストの記録を行なうのに要する記録 レーザ出力を測定することで見積った。又、消去 時間は信号コントラストを一定とした記録を行ない、消去レーザ出力を一定として、消去信号出力 が飽和するのに要する最小消去パルス幅として求めた。

本発明の記録機の組成適正範囲を第1図に、そして図中の各点について求めた結晶化温度(T₀)、活性化エネルギー(△E)、頻度因子(レ₀)、記録消去繰返し回数(N)、記録感度および高速消去性能を表1にそれぞれ示す。

記録機(襲厚40na)の結晶化ピーク温度(以下、単に結晶化温度という)は示差走変熱量計を用いて想定し、結晶化温度の活性化エネルギーはキッシンジャープロットより算出した。 験組成は光電子分光分析法により求めた。

静止状態における記録、消去特性は830nm の故 長を有するレーザ光を光線として第3回に示す光 学系を用意し、開口数がおよそ0.52の対物レンズ を用いて第2回に示した構造の試料の透明基板例

9	(* B.AL)			•			
_	7	T _p (C)	ΔE(eV)	(ا- 3) وم	(<u>iii</u>)	記錄機能	超
	-	먑	2.4	1030	104	0	
<u>~</u>	÷	3 2	2.2	10%	10,	0	
5 8	3	130	2.4	10%	10,	0	
_	ဖ	151	2.3	1032	10,	0	
9	-	175 2	2.6	10%	10,	0	
	•	145	2.5	10	10 <u>,</u>	0	
×	\$	141	2.5	10%	10,	0	
∞	2	3	5.6	10%	10,	0	
~	7	8	2.4	10 ³⁸	105	×	
ĸ	8	120	2.3	103	10,	0	
2	\$	191	2.4	10%	10°	×	
							1

編 000000000×

特開平3-76684 (4)

また、非品質状態の活性化エネルギーがSe元素未含有の(GeTe)_X((Sb/Bi)zTeょ)_{1-X} 記録膜の場合2 eV程度であるのに対して、効果的に高められるため、記録保存寿命の長寿命化が期待出来る。ここで、記録膜中の

返し記録、消去回数の悪化が生じるため好ましくない(E点)。

次に、実用上好ましい特性を有するA 2 . B 2 . C 2 そしてD 2 で囲まれた像域について説明する。各点の組成比(モル%)はA 2 点(80 . 19 . 1). B 2 点(30 . 35 . 35)そしてD 2 点(80 . 8 . 12)である。この観域では実用上の結晶化温度が高く記録状態の環境温度耐久性に優れており、加えてJhonson-Hehi-Avraniの式と反応速度定数の関係式と非最良因子が効果的による。このである。

この領域内の記録数特性の例として表 2 に記録 膜のBIとSeの含有量を変えた場合の結晶化温度ならびに括性化エネルギーの値を示す。結晶化 温度はおよそ 157 で以上の高い値を示し、環境温度耐久性に優れたものである。一方、括性化エネ ルギーは組成によらず 2.7 eVという極めて高い値を示し、そして頻度因子も1030から1032と

SbとBiの監換比率は0から100 %の間の任意 の値に適宜設定可能であるが、象ましくは5%か ら70%の範囲にあることがよい。 5%以下では記 経膜のSe元素の適当な含有量が僅かなものにな り、高速消去性能を低下させることなく結晶化温 皮を高めることが困難になる。一方、70%以上に なると、記録、消去録返し回数が低下する傾向が 認められるため好ましくない。過正範囲外の組成 を有する記録膜は次のようなものであった。A: 点とB、点の粒上よりもSe元素の含有量の少な い領域ではSe元素による結晶化温度の改善効果 「があまり期待出来す過当でない。 Ge Te の含有 歴がB · 点とC · 点の繰上よりも少なくなると、 結晶化温度が著しく低下し、実用上好ましくない (F点)。C: 点とD: 点の線上よりも(Sb/ Bi) z Sei の過剰な領域では消去速度が遅く なるばかりか、記録感度も低下するため適当で ない(G点)。Ai 点とDi 点の線上よりもGe Teの過剰な領域ではSe元素による結晶化温度 の改善効果が少なく、加えて記録感度の低下や線

高い値であった。Jhonson-Kehl-Avrami の式と反応速度定数の関係式にこれらの数値を当ていめる 記録保存寿命を弊出、推定したところ50℃の高温 環境下において記録状態が30年間にわたって90% 以上保存されるものであって、記録保存寿命に優れた効果を有する記録膜であることがわかった。 Az, Bz, Cz及びDzで囲まれた領域では異 が得られた。

	ł.							次	K	•	82	绿	及	び	綃	去	動	作	顀	域	を	レ	_	'ታ	出	カ	٤	K
高速消法			_				JL.	ス	幅	の	飓	係	٤	L	τ	•	髙	速	58	绿	な	5	U	C	A	浊	鹇	去
	00	00	0				性	能	が	本	発	明	Ø	Z	绿	腴	ĸ	お	61	τ	保	存	ð	n	ō	掛	孑	を
麒	S					表	2	Ø	J	点	Ø	和	荗	を	Ħ	ĸ	٤	ŋ	説	明	す	る		鄒	4	2	ĸ	
	00	0	0				81	定	枯	果	ŧ	汞	ţ	•	曲	線	1	۲	曲	樽	11	Ø	a	න	A	域	で	53
							録	動	作	Ж		₹	L	τ	曲	粮	Ø	٤	曲	Ø	IV	Ø	固	ŋ	飢	域	で	綃
(<u>a</u>	105	, <u>6</u>	10³				去	動	Æ	tř.	fī	Ð	n	ð		ے	ت	で		消	去	ĸ	糜	ι	τ	12	经	時
							の	信	房	⊐	ン	۲	ラ	ス	۲	ŧ	30	%	_	定	٤	L	た		ے	Ø	記	辞
(3 -1)	E 8	<u>ر</u>	ائر	-			膜	は	s	8	元	寮	を	11	. 1	a t	%	ع	多	鱼	ĸ	含	有	ι	τ	6	ð	ĸ
20	2 2 2 2 2	1) 3]			Ð	か	か	Ð	5	Ŧ	,	バ	N	ス	幅	が	50	n s	ĸ	不	ĸ	お	h	τ	ŧ	充	
€	(8)	1	(88)			∌	22	4		浴	去	10	Æ	が	可	能	で	あ	ð	楼	子	を	汞	ı	τ	61	3	
ΔE(eV)	~ .	, v.	7	(Te/																							· \$3	
				.) 2				_	٠. در								-		_			_		-	•			-
9	8 9	2 2	25	:			-												-		_			•				
. 🕳	¥ ;	- =	-	æ				高	速	記	4	が	可	膇	で	あ	っ	τ	ŧ	Æ	要	Ł	す	ð	V	_	f	出

カが高すぎては実用上問題となるが、本発明の記 録膜は高速記録を高感度で行なうことが可能なも のであった。以下にその説明を行なう。第5回は 表2の1点の粗成を有する記録膜を用い、パルス 個を60ns- 定として信号コントラスト30%を掛る のに要する記録レーザ出力と金属膜(Ag)の膜

*ERRENGE (at %)

2 裳

厚の順係を示したものである。 Ag 膜の膜摩が 15nmから 220nmの範囲にあると、高速配録を効果 的に高感度で行なうことが可能であり、50nmから 160na の範囲にあるとより効果的である。 阿様に、 他の組成比の記録膜についても周後の効果が認め られた。又、金属膜にA L に代ってA U 、C U 、 そしてAgを用いた場合にもA&と同様の効果が 得られた。

高速消去性能は光媒体の構成材料の熱的性質に 強く影響を受けるが、本発明の光媒体の構成では、 とりわけ用いた金威膜材料の種類ならびにその膜 厚によって消去時間が大きく変化し、高速消去に 効果的な金風膜材料ならびにその設厚範囲が見出 された。前期の配録感度特性の場合と同様表2の I点の組成比を有する記録膜を用い、信号コン トラスト30%一定の記録に対して済去レーザ出力 を 5.5mW 一定として 測定した消去時間の金属膜 (Al)の膜厚依存性を第6回に示す。高速消去 に効果的なA! 膜の膜厚の範囲がぬめられ、15nm から220nm の範囲にあることがよく、蛰ましくは

20nmから180nm の範囲を用いることがよい。 遊性 組成範囲(A·-B·-C·-D·)内では高速 樹去性能を有する他の組成比の記録膜においても、 およそ同様に効果が認められた。又、金属膜は前 述の記録性能と同様、AI以外にAu、Cuそし TAJを用いた複合にも同様の良好な効果が認め られた。

金載膜に干しを用いた場合、配録、消去性能は 截しく低下し、高速配録及び高速消去を行うには 不適当なものであった。誘電体膜に2NSに代っ て、TazОsあるいはSiOzを用いた場合、 記録感度は2nSを用いたときに比べて大きく 低下し、例えば、記録時のパルス幅を40nsから 100ns の範囲に設定した場合、25mwのレーザ出力 においてさえ記録を行なうことは不可能であった。 又、消去速度も悪化するため、高速記録及び高速 消去を行なうには不適当であった。

外径130nm φの直接プレグループを1主表面に 形成したガラス基板(HOYA側製 N5基板)上に Z n S、紀録膜(表2のJ点の組成)、ZnS、Au、

紫外粒硬化樹脂、接着剤そして保護板を順次種層 した光メモリーディスクを作成し、動特性の評価 を行った結果、本発明の光媒体は高速配録及び高 波消去性能に優れたものであることを確認した。 以下にその説明を行なう。動特性の測定に先立っ て、 紀録 膜に 初期 結晶 化を 施した。 線 速度 22 m/s 、 キャリア周波数 7HII2の下で、分解能パンド 幅を 30KHz として求めたC/N の記録レーザ出力依存性 を第7図に示す。およそ19 mW以上の記録レーザ 出力でC/N は58dB以上の高い値を示し、本発明の 記録膜が高速記録性能に優れた特性を有するもの であった。さらにに、記録レーザ出力を21 BW、 掲去パイアスレーザ出力を13 mW そしてキャリア 周 放 数 に 2 MH z と 5.33 HHz の 2 種 類 を 用 い て 、 単 一 ピームオーバーライト特性を調べたところ、消去 率が35dB以上となる良好なオーパーライト性能が **得られ、高速においても充分な消去性能が得られ** るものであった。遊性相成範囲内の他の相成にお いても同様の良好な動特性が得られており、本発 明の記録膜は高速記録ならびに高速消去性能に優

れたものであった。

次に、記録状態の環境耐久性について説明する。用意した光メモリーディスクは前記の動特性の場合と同一である。検達度 11 m/s 、 記録レーザ出力17 mW そしてキャリア周波数 5HHzの条件下で記録を行ない、85℃ 90% R H の恒温恒温環境下に30日間放置した結果、C/N は初期の57.5dBから0.5dB程度の低下に止まるものであった。適性組成範囲内の他の組成比の記録膜を用いた場合も、同様の良好な結果が得られており、本発明の記録は記録状態の環境耐久性に優れた効果が認められた。比較例

なかった。

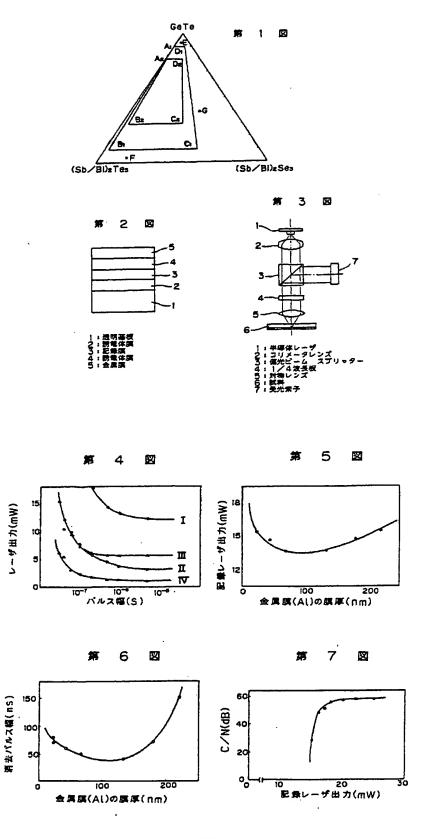
[発明の効果]

Ge、Sb、BIモしてTeの4元素を主要構成元素とする記録膜のTe元素の一部をSe元素で置換した本発明の記録膜は高速記録及び高速消去性能を劣化させることなく、記録保存環境温度耐久性ならびに記録保存寿命を高める効果が得られる。すなわち、高速情報処理が可能であって、しかも記録情報の保存信頼性に優れた光媒体を用意することとが可能となる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の光媒体の記録膜の組成選性能 囲を示す相成圏、第2図は本発明の実施例にかか わる光媒体の構成断面図、第3図は静止状態での 記録、消去特性の測定系、第4図はレーザ出力と パルス幅の関係として求めた記録及び消去動作領域、第5図は記録に要するレーザ出力と金成膜 (A8)膜摩依存性、第6図は消去に要するパル ス幅(消去時間)の金属膜(A8)膜厚依存性を して第7図はC/N の記録レーザ出力依存性を示す。 1 ···透明越板、 2 , 4 ···跳電体膜、 3 ··· 记录膜、 5 ··· 配錄膜。

非酸化物ガラス研究開発株式会社 代理人 朝 倉 正 幸



. . .